

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4119756号
(P4119756)

(45) 発行日 平成20年7月16日(2008.7.16)

(24) 登録日 平成20年5月2日(2008.5.2)

(51) Int.Cl.	F 1
DO 1 F 9/00 (2006.01)	DO 1 F 9/00 Z B P Z
DO 1 F 6/92 (2006.01)	DO 1 F 6/92 3 O 7 Z
DO 4 H 1/42 (2006.01)	DO 4 H 1/42 P
	DO 4 H 1/42 X

請求項の数 10 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2002-587681 (P2002-587681)
(86) (22) 出願日	平成14年5月9日(2002.5.9)
(65) 公表番号	特表2004-533551 (P2004-533551A)
(43) 公表日	平成16年11月4日(2004.11.4)
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/014627
(87) 国際公開番号	W02002/090629
(87) 国際公開日	平成14年11月14日(2002.11.14)
審査請求日	平成17年4月26日(2005.4.26)
(31) 優先権主張番号	09/852,889
(32) 優先日	平成13年5月10日(2001.5.10)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	590005058 ザ プロクター アンド ギャンブル カンパニー
	アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナティー、ワン プロクター アンド ギャンブル プラザ (番地なし)
(74) 代理人	100077481 弁理士 谷 義一
(74) 代理人	100088915 弁理士 阿部 和夫
(72) 発明者	エリック ブライアン ボンド アメリカ合衆国 45039 オハイオ州 メインビル ターウィリガーズ ラン 253

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】デンプン及び生分解性ポリマーを含む繊維

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a . 非構造化されたデンプン、
- b . 10,000 g / mol ~ 400,000 g / mol の分子量を有する生分解性熱可塑性ポリマー、及び
- c . 可塑剤

を含む組成物を溶融紡糸することにより製造され、該組成物の全含水量が1%未満であることを特徴とする、環境で分解可能な高度に細長化された繊維。

【請求項 2】

- a . 5% ~ 80% の非構造化されたデンプン、
- b . 10,000 g / mol ~ 400,000 g / mol の分子量を有する、15% ~ 90% の生分解性熱可塑性ポリマー、及び
- c . 2% ~ 70% の可塑剤

を含む組成物を溶融紡糸することにより製造される、環境で分解可能な高度に細長化された繊維であって、

該組成物の全含水量が1%未満であり、および

前記環境で分解可能な高度に細長化された繊維中のデンプンマトリックス内で熱可塑性ポリマー微細繊維が形成されることを特徴とする環境で分解可能な高度に細長化された繊維。

【請求項 3】

10

20

2以上の生分解性で熱可塑性のポリマーが存在することを特徴とする請求項1又は2に記載の高度に細長化された纖維。

【請求項4】

前記生分解性で熱可塑性のポリマーが、160～175の融解温度を有する結晶可能なポリ乳酸のホモポリマー又はコポリマーであることを特徴とする請求項1又は2に記載の高度に細長化された纖維。

【請求項5】

第一の生分解性で熱可塑性のポリマーが、160～175の融解温度を有する結晶可能なポリ乳酸のホモポリマー又はコポリマーであり、第二の生分解性で熱可塑性のポリマーが、前記第一のポリ乳酸より低い結晶化度及び融解温度を有する別のポリ乳酸であることを特徴とする請求項1又は2に記載の高度に細長化された纖維。 10

【請求項6】

前記纖維が200μm未満の直径を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の高度に細長化された纖維。

【請求項7】

請求項1又は2に記載の高度に細長化された纖維を含むことを特徴とする不織布ウェブ。

【請求項8】

請求項7に記載の高度に細長化された纖維が、他の合成纖維又は天然纖維とブレンドされ、互いに結合されることを特徴とする不織布ウェブ。 20

【請求項9】

環境で分解可能な高度に細長化された纖維を含む不織布ウェブであって、該環境で分解可能な高度に細長化された纖維は、

a. 非構造化されたデンプン、

b. 10,000g/mol～400,000g/molの分子量を有する生分解性熱可塑性ポリマー、及び

c. 可塑剤

を含む組成物を溶融紡糸することにより製造され、該組成物の全含水量が1%未満であることを特徴とする不織布ウェブ。

【請求項10】

請求項7又は9に記載の不織布ウェブを含むことを特徴とする使い捨て物品。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、デンプン及び生分解性ポリマーを含む環境で分解可能な纖維、当該纖維を製造する方法、及び微細纖維を含む当該纖維の特定の形状に関する。前記纖維は、不織布ウェブ及び使い捨て物品の製造に使用される。

【背景技術】

【0002】

環境で分解可能な物品を製造するために多くの試みがなされてきた。しかしながら、価格、加工処理上の難しさ、及び最終使用特性の理由から、商業的にはほとんど成功していない。優れた分解性を有する多数の組成物は、限られた加工処理性しか有さない。反対に、より容易に加工処理できる組成物では、生分解性、分散性、及び水洗可能性が減少する。

【0003】

優れて環境で分解可能であり、不織布物品に有用な纖維は、フィルム及び積層体に比べて製造し難く、さらなる問題を引き起こす。これは、纖維のための材料特性及び加工処理特性が、フィルム、吹込成形物品、及び射出成形物品を製造するための材料特性及び加工処理特性と比べて、かなり厳しいことが原因である。纖維製造のため、構造形成時の加工処理時間は、典型的にはずいぶん短く、流動特性は、材料の物理的特性及びレオロジー特 40

性に関して、さらに厳しい。纖維製造中の局所的ひずみ率及び剪断速度は、他のプロセスよりはるかに大きい。さらに、纖維紡糸には均一組成物が必要とされる。微細纖維を紡糸するには、小さな欠陥、わずかな不一致、又は溶融物の不均一性は、商業的に実行可能なプロセスにとって容認できない。纖維が細くなるほど、その加工処理条件及び材料の選択はより重要になる。

【0004】

環境で分解可能な物品を製造するために、天然デンプンを標準装置及びプラスチック業界において周知の既存の技術によって加工処理するための試みがなされてきた。天然デンプンは、一般的に粒状の構造を有しているため、細かいデニールフィラメント内に溶融加工され得る前に、「非構造化」される必要がある。加工デンプン（単独又はブレンドの主要構成成分として）は貧弱な溶融伸展性を有し、結果として纖維、フィルム、発泡体などの製造の成功が困難になることが見い出された。さらに、デンプン纖維は、紡糸することが困難であり、低い引張強度、べたつき、及び不織布を形成するための結合の不完全性に起因して、不織布を製造するために実際には使用することができない。

10

【0005】

より容認できる加工処理性及び最終用途特性を有する纖維を製造するために、生分解性ポリマーをデンプンと組み合わせることが必要である。デンプンとのブレンドのために容認できる適切な生分解性ポリマーを選択することが課題である。生分解性ポリマーは、優れた紡糸特性及び好適な融解温度を有していかなければならない。融解温度は、溶融又は構造的な変形を防ぐために、最終使用安定性のためには十分高くなければならないが、デンプンを燃やすことなくデンプンを用いて加工処理することができるよう、高すぎてはならない。これらの必要条件は、デンプン含有纖維を製造するための生分解性ポリマーの選択を非常に困難にする。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

このため天然デンプン及び生分解性ポリマーから製造される、コスト効率のよい、容易に加工可能な組成物への要求がある。さらに、デンプン及びポリマー組成物は、従来の加工処理装置での使用に好適であるべきである。また環境で分解可能であるこれらの纖維から製造された使い捨て不織布物品への要求もある。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、非構造化されたデンプン、生分解性で熱可塑性のポリマー、及び可塑剤を含む組成物の溶融紡糸により製造される高度に細長化された纖維を対象としている。本発明はまた、2以上の生分解性で熱可塑性のポリマーを含有する纖維を対象としている。好ましくは、生分解性で熱可塑性のポリマーの1つは結晶可能なポリ乳酸である。

【0008】

本発明はまた、高度に細長化された纖維のデンプンマトリックス内に形成される熱可塑性ポリマー微細纖維を含有する高度に細長化された纖維を対象としている。本発明はまた、高度に細長化された纖維を含む不織布ウェブ及び使い捨て物品に関する。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明のこれら及びその他の機構、態様、及び利点は、以下の説明、添付の請求の範囲、及び添付図を考慮することにより、さらによく理解されるであろう。

本明細書で使用される全てのパーセント、比率、及び割合は、特に指定しない限り、組成物の重量パーセントによる。本出願における実施例は全組成物における割合を列挙している。

【0010】

本明細書は（1）本発明の材料、（2）纖維の形状、（3）纖維の材料特性、（4）プロセス、及び（5）物品、の詳細な記述を含有する。

50

【0011】

(1) 材料

(デンプン)

本発明は、低コストで天然に生じるポリマーである、デンプンの使用に関する。本発明において使用するデンプンは、十分な紡糸性能及び繊維特性のために必要とされる非構造化されたデンプンである。用語「熱可塑性デンプン」は、可塑剤を用いて非構造化されたデンプンを意味する。

【0012】

天然デンプンは、一般的に、粒状の構造を有するため、熱可塑性材料のように溶融加工処理及び紡糸する前に、非構造化することが必要である。ゼラチン化に関して、デンプンは、可塑剤として作用する溶媒の存在下で非構造化することができる。溶媒及びデンプン混合物を、典型的には、加圧条件下で加熱し、ゼラチン化プロセスを加速するために剪断する。化学薬剤又は酵素薬剤をまた、デンプンを非構造化し、酸化し、又は誘導体化するために使用してもよい。通常は、デンプンは、水中にデンプンを溶解することによって非構造化される。完全に非構造化(destructured)されたデンプンは、繊維紡糸プロセスに影響を与える塊が存在しない場合に生じる。

10

【0013】

適切な天然に生じるデンプンとしては、コーンスターク、ジャガイモデンプン、サツマイモデンプン、小麦デンプン、サゴパームデンプン、タピオカデンプン、米デンプン、大豆デンプン、クズウコンデンプン、ワラビデンプン、ハスデンプン、キャッサバデンプン、ワクシートウモロコシデンプン、高アミロースコーンスターク、及び市販のアミロース粉末が挙げられるが、これらに限定されない。デンプンのブレンドもまた使用してもよい。すべてのデンプンは本明細書中で有用であるが、本発明は、豊富に供給され、容易に補充可能であり、安価であるという利点を有する農作物源から誘導される天然デンプンを用いて、ごく普通に実施される。天然に生じるデンプン、特にコーンスターク、小麦デンプン、及びワクシートウモロコシデンプンは、それらの経済性及び入手可能性に起因して、好み深いデンプンポリマーの選択である。

20

【0014】

加工デンプンもまた使用してもよい。加工デンプンは、その元来の分子量特性を変化させた、置換されていないデンプン又は置換されたデンプンとして定義される(すなわち、分子量は変化しているが、その他の変化は、必ずしもデンプンに対してなされていない)。加工デンプンが望ましい場合、デンプンの化学修飾は、典型的には、分子量及び分子量分布を減少させる、酸又はアルカリ加水分解及び酸化的鎖開裂を含む。天然の加工されていないデンプンは、一般的に非常に高い平均分子量を有し、広い分子量分布を有する(例えば、天然コーンスタークは、約60,000,000グラム/モル(g/mol)までの平均分子量を有する)。デンプンの平均分子量は、酸還元、酸化還元、酵素的還元、加水分解(酸又はアルカリで触媒される)、物理的/機械的分解(例えば、加工処理装置の熱機械エネルギーの入力を介して)、又はこれらの組み合わせによって本発明の所望の範囲まで減少させることができる。熱機械法及び酸化法は、原位置で行われる場合、さらなる利点を提供する。デンプンの実際の化学的性質及び分子量を減少させる方法は、平均分子量が受容可能な範囲にある限りは重要ではない。溶融物に添加されるデンプン又はデンプンのブレンドの分子量範囲は、約3,000g/mol~約2,000,000g/mol、好みしくは約10,000g/mol~約1,000,000g/mol、より好みしくは約20,000g/mol~約700,000g/molである。

30

【0015】

必要ではないが、置換されたデンプンを使用することができる。置換されたデンプンが望ましい場合、デンプンの化学修飾は、典型的には、エーテル化及びエステル化を含む。置換されたデンプンが、熱可塑性ポリマー及び可塑剤とのよりよい相溶性又は混和性のために望ましいことがある。しかし、その分解速度における減少と均衡がとれていなければならない。化学的に置換されたデンプンの置換の程度は、約0.01~3.0である。0

40

50

. 0 1 ~ 0 . 0 6 の低い程度の置換が、好ましいこともある。

【 0 0 1 6 】

典型的に、前記組成物は約 5 % ~ 約 8 5 %、好ましくは約 2 0 % ~ 約 8 0 %、より好ましくは約 3 0 % ~ 約 7 0 %、最も好ましくは約 4 0 % ~ 約 6 0 % のデンプンを含む。組成物中のデンプンの重量は、デンプン及びその天然に生じる結合水含量を含む。用語「結合水」は、本発明の組成物を作るためにデンプンと他の構成成分とを混合する以前に、デンプンに自然に生じる水を意味する。用語「遊離水」は、本発明の組成物の製造において添加される水を意味する。成分が一旦組成物中に混合されると、水はもはやその発生源によって区別することはできないことを、当業者は理解するであろう。デンプンは、典型的には、デンプンの約 5 重量 % ~ 1 6 重量 % の結合水含量を有する。追加の遊離水は、極性溶媒又は可塑剤として組み込まれてもよく、これはデンプンの重量には含まれないことが既知である。

【 0 0 1 7 】

(生分解性で熱可塑性のポリマー)

デンプンと実質的に相溶性の生分解性で熱可塑性のポリマーもまた、本発明において必要とされる。本明細書で使用する時、用語「実質的に相溶性の」とは、組成物の軟化温度及び / 又は融解温度を超える温度に加熱された時、ポリマーが剪断力又は伸張によって混合された後で、デンプンとの実質的に均一な混合物を形成可能であることを意味する。使用される熱可塑性ポリマーは、加熱と同時に流動して加工処理可能な溶融物を形成し、結晶化又はガラス化の結果、再固化することができなければならない。

【 0 0 1 8 】

前記ポリマーは、配合の間にデンプンの著しい分解を防ぐために十分に低い融解温度を有さなければならず、さらに纖維の使用中、熱的安定性のために十分に高い融解温度を有さなければならない。生分解性ポリマーの適切な融解温度は、約 8 0 ~ 約 1 9 0 、好ましくは約 9 0 ~ 約 1 8 0 である。可塑剤又は希釈剤が観測された融解温度をより低くするために使用される場合、1 9 0 を超える融解温度を有する熱可塑性ポリマーを使用してもよい。ポリマーには、溶融紡糸に適したレオロジー特質がなければならない。分解性ポリマーの分子量は、ポリマー分子間の絡み合せを可能にするのに十分に高く、しかし溶融紡糸可能であるのに十分に低くなければならない。溶融紡糸に関して、生分解性で熱可塑性のポリマーは、5 0 0 , 0 0 0 g / mol 以下、好ましくは約 1 0 , 0 0 0 g / mol ~ 約 4 0 0 , 0 0 0 g / mol 、より好ましくは約 5 0 , 0 0 0 g / mol ~ 約 3 0 0 , 0 0 0 g / mol 、最も好ましくは約 1 0 0 , 0 0 0 g / mol ~ 約 2 0 0 , 0 0 0 g / mol の分子量を有する。

【 0 0 1 9 】

生分解性で熱可塑性のポリマーは、短纖維（紡糸延伸法）又はスパンボンド連続フィラメント法として既知のプロセスで典型的に遭遇するような、好ましくは外延的流れの下で、かなり短時間で固化し、熱的に安定な纖維構造を形成することができなければならない。

【 0 0 2 0 】

本明細書での使用に好適な生分解性ポリマーは、生分解性材料が地中に埋められるか、さもなければ微生物と接触（微生物の成長を招く環境条件での接触を含む）した時に、カビ、菌類、及び細菌のような微生物によって同化されやすいような生分解性の材料である。好適な生分解性ポリマーには、好気的若しくは嫌気的消化処理を用いて、又は日光、雨、湿気、風、温度等の環境要素への曝露の効果によって環境で分解可能であるような生分解性の材料も含まれる。生分解性で熱可塑性のポリマーは、当該生分解性で熱可塑性のポリマーが生物学的及び環境的手段によって分解可能であることを条件として、個別に使用することも、ポリマーの組み合わせとして使用することもできる。

【 0 0 2 1 】

本発明に用いるのに好適な生分解性で熱可塑性のポリマーの非限定的な例としては、脂肪族ポリエステルアミド；二酸 / ジオール脂肪族ポリエステル；改変されたポリエチレン

テレフタレート、改変されたポリブチレンテレフタレートを含む改変された芳香族ポリエスチル；脂肪族／芳香族コポリエスチル；ポリカプロラクトン；ポリ(3-ヒドロキシブチレート)、ポリ(3-ヒドロキシヘキサノエート)、及びポリ(3-ヒドロキシバレート)を含むポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)；ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)コポリマー、ポリ(ヒドロキシブチレート-co-ヒドロキシバレート)、ポリ(ヒドロキシブチレート-co-ヘキサノエート)、又はその他の高級ポリ(ヒドロキシブチレート-co-アルカノエート)（本明細書に参考のために示す、ノダ（Noda）への米国特許第5,498,692号の参照のように）；脂肪族多価アルコールから誘導されるポリエスチル及びポリウレタン（すなわち、ジアルカノイルポリマー）；ポリエチレン／ビニルアルコールコポリマーを含むポリアミド；乳酸ホモポリマー及び乳酸コポリマーを含む乳酸ポリマー；ラクチドホモポリマー及びラクチドコポリマーを含むラクチドポリマー；グリコリドホモポリマー及びグリコリドコポリマーを含むグリコリドポリマー；及びこれらの混合物が挙げられる。好ましいものは、脂肪族ポリエスチルアミド、二酸／ジオールの脂肪族ポリエスチル、脂肪族／芳香族コポリエスチル、乳酸ポリマー、及びラクチドポリマーである。

【0022】

本明細書の生分解性で熱可塑性のポリマーとして使用するのに好適な脂肪族ポリエスチルアミドの具体的な例としては、ジオール、ジカルボン酸、及びアミノカルボン酸の合成反応の反応生成物である脂肪族ポリエスチルアミド；乳酸とジアミン及びジカルボン酸ジクロライドとの反応から形成される脂肪族ポリエスチルアミド；カプロラクトン及びカブロラクタムから形成される脂肪族ポリエスチルアミド；酸末端処理された脂肪族エステルプレポリマーと芳香族ジイソシアネートとの反応によって形成される脂肪族ポリエスチルアミド；脂肪族エステルと脂肪族アミドとの反応によって形成される脂肪族ポリエスチルアミド；並びにこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。脂肪族エステルと脂肪族アミドとの反応によって形成される脂肪族ポリエスチルアミドが最も好ましい。本発明においてまた好適なのは、ポリビニルアルコール及びそのコポリマーである。

【0023】

脂肪族エステル及び脂肪族アミドのコポリマーである脂肪族ポリエスチルアミドは、一般にこれらのコポリマーが約30重量%～約70重量%、好ましくは約40重量%～約80重量%の脂肪族エステル、並びに約30重量%～約70重量%、好ましくは約20重量%～約60重量%の脂肪族アミドを含むことを特徴とし得る。これらのコポリマーの重量平均分子量は、ポリマーの分子量の測定に使用される既知のゲルクロマトグラフィー技術によって測定される場合、約10,000g/mol～約300,000g/mol、好ましくは約20,000g/mol～約150,000g/molの範囲である。

【0024】

好ましい脂肪族ポリエスチルアミドの脂肪族エステル及び脂肪族アミドコポリマーは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサンジオールなどを含むジアルコール；シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、シュウ酸エステル、コハク酸エステル、アジピン酸エステルなどを含むジカルボン酸；ヒドロキシカルボン酸、及びカブロラクトンなどを含むラクトン；エタノールアミン、プロパノールアミンなどを含むアミノアルコール；-カブロラクタム、ラウリン酸ラクタムなどを含む環状ラクタム；アミノカプロン酸などを含む-アミノカルボン酸；アジピン酸、コハク酸などのようなジカルボン酸と、ヘキサメチレンジアミン、ジアミノブタンなどのようなジアミンとの1:1の塩混合物を含むジカルボン酸及びジアミンの1:1塩；並びにこれらの混合物ののようなモノマーから誘導される。ヒドロキシ末端処理されたポリエスチル、又は酸末端処理されたオリゴエスチルのような酸末端処理されたポリエスチルも、エステル形成化合物として使用できる。ヒドロキシ末端処理された、又は酸末端処理されたポリエスチルは、典型的には、約200g/mol～約10,000g/molの重量平均分子量又は数平均分子量を有する。

【0025】

10

20

30

40

50

脂肪族ポリエステルアミドは、脂肪族エステル及び脂肪族アミドモノマーを有する脂肪族ポリエステルアミドを形成するための、当該技術分野において既知である任意の好適な合成又は化学量論的な技術によって調製できる。典型的な合成は、出発モノマーを化学量論的に混合すること、任意選択的に水を反応混合物に添加すること、約220の高温下で前記モノマーを重合すること、続いて真空及び高温を利用する蒸留によって前記水と過剰のモノマーとを除去することを含み、結果として脂肪族ポリエステルアミドの最終コポリマーを得る。他の好適な技術は、エステル交換及びアミド交換反応手順を含む。当業者には明らかのように、上述の合成反応及びエステル交換又はアミド交換手順に触媒を使用することができ、ここで好適な触媒としては、リン化合物、酸触媒、酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛、酢酸カルシウム、リシン、リシン誘導体などが挙げられる。

10

【0026】

好ましい脂肪族ポリエステルアミドは、45%のエステル部分を有するアジピン酸、1,4-ブタンジオール、及び6-アミノカプロン酸の組み合わせのコポリマー；50%のエステル部分を有するアジピン酸、1,4-ブタンジオール、及び-カプロラクタムの組み合わせのコポリマー；アジピン酸、1,4-ブタンジオール、及びアジピン酸と1,6-ヘキサメチレンジアミンの1:1塩の組み合わせのコポリマー；並びにアジピン酸、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサメチレンジアミン、及び-カプロラクタムより製造された酸末端オリゴエステルの組み合わせのコポリマーを含む。これらの好ましい脂肪族ポリエステルアミドは約115～約155の融点、及び約2.0～約3.0の相対粘度(25でm-クレゾール中1重量%)を有し、バイエル・アクティエンゲゼルシャフト(Bayer Aktiengesellschaft)(ドイツ国レーバークーゼン所在)より商品名B A K(登録商標)として市販されている。市販のポリエステルアミドの具体的な例はB A K(登録商標)404-004である。

20

【0027】

本明細書において生分解性で熱可塑性のポリマーとして用いるのに好適な好ましい二酸/ジオール脂肪族ポリエステルの具体的な例としては、開環反応又は酸及びアルコールの縮重合のいずれかから製造される脂肪族ポリエステルが挙げられるが、これらに限定されず、ここでこれらの脂肪族ポリエステルの数平均分子量は、典型的には約30,000g/mo1～約50,000g/mo1の範囲である。好ましい二酸/ジオール脂肪族ポリエステルは、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸と反応するC₂～C₁₀ジオールの反応生成物、これらのコポリマー、又はこれらの混合物である。好ましい二酸/ジオールの非限定的な例としては、ポリエチレンスクシネート及びポリブチレンスクシネートのようなポリアルキレンスクシネート；ポリエチレンスクシネート/アジペートコポリマー及びポリブチレンスクシネート/アジペートコポリマーのようなポリアルキレンスクシネートコポリマー；ポリペンタメチルスクシネート；ポリヘキサメチルスクシネート；ポリヘプタメチルスクシネート；ポリオクタメチルスクシネート；ポリエチレンオキザラート及びポリブチレンオキザラートのようなポリアルキレンオキザラート；ポリブチレンオキザラート/スクシネートコポリマー及びポリブチレンオキザラート/アジペートコポリマーのようなポリアルキレンオキザラートコポリマー；ポリブチレンオキザラート/スクシネート/アジペートターポリマー；並びにこれらの混合物が挙げられる。好適な市販されている二酸/ジオール脂肪族ポリエステルの例は、昭和高分子社(Showa Highpolymer Company, Ltd.、日本東京)から、ビオノーレ(BIONOLLE)1000シリーズ及びビオノーレ(BIONOLLE)3000シリーズとして販売されるポリブチレンスクシネート/アジペートコポリマーである。

30

【0028】

本明細書の生分解性で熱可塑性のポリマーとして使用するのに好適な好ましい脂肪族/芳香族コポリエステルの具体的な例としては、ジカルボン酸又はその誘導体とジオールとの縮合反応から形成されるランダムコポリマーである脂肪族/芳香族コポリエステルが挙げられるが、これに限定されない。好適なジカルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、2,2-

40

50

ジメチルグルタル酸、スペリン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、ジグリコール酸、イタコン酸、マレイン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、1,4-テレフタル酸、1,3-テレフタル酸、2,6-ナフトエト酸、1,5-ナフトエト酸、これらのエステル形成誘導体、並びにこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。好適なジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジオール、チオジエタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、2,2,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール、及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。このような脂肪族／芳香族コポリエステルの非限定的な例としては、ポリ(テトラメチレングルタラート-*c o*-テレフタレート)の50/50ブレンド、ポリ(テトラメチレングルタラート-*c o*-テレフタレート)の60/40ブレンド、ポリ(テトラメチレングルタラート-*c o*-テレフタレート)の70/30ブレンド、ポリ(テトラメチレングルタラート-*c o*-テレフタレート)の85/15ブレンド、ポリ(テトラメチレングルタラート-*c o*-テレフタレート-*c o*-ジグリコレート)の50/45/5ブレンド、ポリ(エチレングルタラート-*c o*-テレフタレート)の70/30ブレンド、ポリ(テトラメチレンアジペート-*c o*-テレフタレート)の85/15ブレンド、ポリ(テトラメチレンスクシネート-*c o*-テレフタレート)の85/15ブレンド、ポリ(テトラメチレン-*c o*-エチレングルタラート-*c o*-テレフタレート)の50/50ブレンド、及びポリ(テトラメチレン-*c o*-エチレングルタラート-*c o*-テレフタレート)の70/30ブレンドが挙げられる。他の好適な脂肪族／芳香族ポリエステルに加えて、これらの脂肪族／芳香族コポリエステルは、米国特許第5,292,783号(ブカナン(Buchanan)らに対して1994年3月8日に発行)(この明細書は本明細書に参考のために示す)にさらに記載されている。市販されている好適な脂肪族／芳香族コポリエステルの例は、イーストマン化学(Eastman Chemical)からイースター・バイオ(EASTAR BIO)コポリエステルとして、又はバスフ(BASF)からのエコフレックス(ECOFLEX)として販売されている、ポリ(テトラメチレンアジピン酸エステル-*c o*-テレフタル酸エステル)である。

【0029】

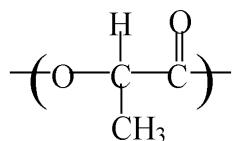
本明細書の生分解性で熱可塑性のポリマーとして使用するのに好適で好ましい乳酸ポリマー及びラクチドポリマーの具体的な例としては、産業界では一般に「PLA」と呼ばれるポリ乳酸ベースのポリマー及びポリラクチドベースのポリマーが挙げられるが、これらに限定されない。従って、用語「ポリ乳酸」、「ポリラクチド」、及び「PLA」は、特定のモノマーから形成されるポリマー又は最小の反復モノマー単位で構成されるポリマーのポリマー特質評価に基づいて、乳酸及びラクチドのホモポリマー及びコポリマーを含むよう互換可能に使用される。換言すれば、ポリラクチド(*polylactide*)は乳酸の二量体エステルであり、乳酸の小さい反復モノマー単位(実際は乳酸の残基)を含むように形成されることができるか、又はラクチドモノマーの重合によって製造されることができ、結果として乳酸残基含有ポリマーともラクチド残基含有ポリマーとも呼ばれるポリラクチド(*polylactide*)を生じる。しかし、用語「ポリ乳酸」、「ポリラクチド」、及び「PLA」は、ポリマーが形成される方式に関して限定することを意図するものではないことは理解されるべきである。

【0030】

ポリ乳酸ポリマーは、一般に、次の式に適合する乳酸残基反復モノマー単位を有する。

【0031】

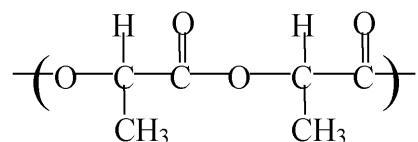
【化1】



ポリラクチドポリマーは、一般に、本明細書の上文に記載されるような乳酸残基反復モノマー単位、又は次の式に適合するラクチド残基反復モノマー単位を有する。

【0032】

【化2】



10

典型的に、乳酸及びラクチドの重合は、少なくとも約50重量%の乳酸残基の反復単位、ラクチド残基の反復単位、又はこれらの組み合わせを含むポリマーを生じる。これらの乳酸及びラクチドポリマーは、乳酸及び/又はラクチドのランダム及び/又はブロックコポリマーのようなホモポリマー及びコポリマーを含む。乳酸残基の反復モノマー単位は、L-乳酸及びD-乳酸から得ることができる。ラクチド残基の反復モノマー単位は、L-ラクチド、D-ラクチド、及びメソ-ラクチドから得ることができる。

【0033】

20

好適な乳酸及びラクチドポリマーとしては、一般に約10,000g/mol~約600,000g/mol、好ましくは約30,000g/mol~約400,000g/mol、より好ましくは約50,000g/mol~約200,000g/molの範囲の重量平均分子量を有する乳酸及び/又はラクチドのホモポリマー及びコポリマーが挙げられる。市販のポリ乳酸ポリマーの例には、コロラド州ゴールデン所在のクロノポール社(Chronopol Incorporation)より入手可能な種々のポリ乳酸、及びエコPLA(EcoPLA(登録商標))の商品名で販売されているポリラクチドが挙げられる。好適な市販されているポリ乳酸の例は、カーギル・ダウ(Cargill Dow)からのネイチャーワークス(NATUREWORKS)及び三井化学からのラシエ(LACEA)である。好ましいのは、約160~約175の融解温度を有するポリ乳酸のホモポリマー又はコポリマーである。ポリL-乳酸及びD-異性体を75%の濃度まで含むポリD,L-乳酸のような、改変されたポリ乳酸及び異なる立体配置もまた使用してよい。

30

【0034】

使用される具体的なポリマー、プロセス、及び繊維の最終用途によっては、2以上のポリマーが望ましい場合がある。2つの異なるポリマーを使用するのが好ましい。例えば、約160~約175の融点を有する結晶可能なポリ乳酸が使用される場合、他のポリ乳酸よりも低い融点及び低い結晶化度及び/又はより高いコポリマー濃度を有する第2のポリ乳酸を使用してもよい。あるいは、脂肪族芳香族ポリエステルを結晶可能なポリ乳酸とともに使用してもよい。2つのポリマーが望ましい場合、ポリマーは化学的立体特異性について、又は分子量についてだけ異なる必要がある。

40

【0035】

本発明の1つの態様では、0未満のガラス転移温度を有する生分解性で熱可塑性のポリマーを用いることが望ましい場合がある。このような低ガラス転移温度を有するポリマーとしては、イースターバイオ(EASTARBIO)及びバイオネル(BIONELLE)が挙げられる。

【0036】

本発明の生分解性で熱可塑性のポリマーは、繊維の機械的性能を向上させ、溶融物の加工性を向上させ、繊維の細長化を向上させる量で存在する。ポリマー及びポリマー量の選択によって、繊維が熱結合可能であるかどうかが決まり、最終製品の柔軟性及び肌触りに影響する。典型的には、生分解性で熱可塑性のポリマーは、繊維の約1重量%~約90重

50

量%、好ましくは約10重量%～約80重量%、より好ましくは約30重量%～約70重量%、最も好ましくは約40重量%～約60重量%の量で存在する。

【0037】

(可塑剤)

可塑剤は、デンプンを非構造化し、デンプンを流動可能にするために（すなわち、熱可塑性デンプンを作るために）、本発明において使用することができる。同じ可塑剤をまた、溶融加工処理性を増加させるために使用してもよく、又は2つの単独の可塑剤を使用してもよい。可塑剤はまた、可塑剤によって組成物のガラス転移点が低下することに起因すると考えられる最終製品の可撓性を向上させ得る。可塑剤は、好ましくは、本発明のポリマー成分と実質的に相溶性であるべきであり、その結果、可塑剤は組成物の性質を効果的に改変させ得る。本明細書で使用する時、用語「実質的に相溶性のある」とは、組成物の軟化及び/又は融解温度を超える温度に加熱された時、可塑剤がデンプンとの実質的に均一な混合物を形成できることを意味する。

【0038】

生分解性で熱可塑性のポリマーのための追加の可塑剤又は希釈剤は、ポリマーの融解温度を下げ、熱可塑性デンプンのブレンドとの全体的な相溶性を向上させるために存在してもよい。さらに、より高い融解温度を有する生分解性で熱可塑性のポリマーは、ポリマーの融解温度を押さえる可塑剤又は希釈剤が存在する場合に使用されてもよい。前記可塑剤は、典型的には、約100,000g/mol未満の分子量を有し、化学種の1以上が別の可塑剤、デンプン、ポリマー、又はこれらの組み合わせと相溶性である、ブロック又はランダムコポリマー又はターポリマーであることが好ましい場合がある。

【0039】

有用なヒドロキシル可塑剤の非限定的な例としては、糖（例えば、グルコース、スクロース、フルクトース、ラフィノース、マルトデキストロース、ガラクトース、キシロース、マルトース、ラクトース、マンノースエリトロース、グリセロール、及びペンタエリスリトール）、糖アルコール（例えば、エリスリトール、キシリトール、マリトール、マンニトール、及びソルビトール）、ポリオール（例えば、エチレンギリコール、プロピレンギリコール、ジプロピレンギリコール、ブチレンギリコール、ヘキサントリオールなど）、並びにこれらのポリマー、並びにこれらの混合物が挙げられる。ヒドロキシル可塑剤として本明細書中で有用なものはまた、ポロキソマー及びポロキサミンである。本明細書中で使用するために適切なものはまた、ヒドロキシル基を有さず、尿素及び尿素誘導体を含む、水素結合を形成する有機化合物；ソルビタンのような糖アルコールの無水物；ゼラチンのような動物タンパク質；植物タンパク質（例えば、ヒマワリタンパク質、大豆タンパク質、綿実タンパク質）、並びにこれらの混合物である。他の好適な可塑剤は、フタル酸エステル、クエン酸ジメチル及びクエン酸ジエチル及び関連するエステル、グリセロールトリアセテート、グリセロールモノアセテート及びジアセテート、グリセロールモノプロピオネート、ジプロピオネート、及びトリプロピオネート、ブタノエート、ステアレート、乳酸エステル、クエン酸エステル、アジピン酸エステル、ステアリン酸エステル、オレイン酸エステル、及び生分解性の他の酸である。脂肪族の酸（例えば、エチレンアクリル酸、エチレンマレイン酸、ブタジエンアクリル酸、ブタジエンマレイン酸、プロピレンアクリル酸、プロピレンマレイン酸、及び他の炭化水素に基づく酸）。すべての可塑剤は、単独で使用してもその混合物で使用してもよい。低分子量の可塑剤が好ましい。好適な分子量は約20,000g/mol未満、好ましくは約5,000g/mol未満、より好ましくは約1,000g/mol未満である。

【0040】

好ましい可塑剤には、グリセリン、マンニトール、及びソルビトールが挙げられる。可塑剤の量は、分子量、デンプンの量、及びデンプンに関する可塑剤の親和性に依存する。一般的に、可塑剤の量を増加させると、デンプンの分子量が増加する。典型的に、最終繊維組成物中に存在する可塑剤は、約2%～約70%、より好ましくは約5%～約55%、最も好ましくは約10%～約50%含まれる。

10

20

30

40

50

【0041】

(任意物質)

場合により、他の成分は、紡糸可能なデンプン組成物に組み込まれてもよい。これらの任意成分は、組成物の約50%未満、好ましくは約0.1重量%～約20重量%、さらに好ましくは約0.1重量%～約12重量%の量で存在してよい。加工処理性を改変するため及び/又は最終製品の弾性、引張強度、及び弾性率のような物理的特性を改変するために、任意選択的な材料を使用してもよい。他の利益には、酸化安定性を含む安定性、輝度、色、可撓性、弾力性、作業性、加工助剤、粘度調節剤、及び抑臭が挙げられるが、これらに限定されない。非限定的な例としては、塩、スリップ剤、結晶化促進剤又は遅延剤、臭気マスキング剤、架橋剤、乳化剤、界面活性剤、シクロデキストリン、潤滑剤、他の加工助剤、光学的光沢剤、酸化防止剤、難燃剤、染料、顔料、フィラー、タンパク質及びそのアルカリ塩、ワックス、粘着付与樹脂、增量剤、及びこれらの混合物が挙げられる。スリップ剤は、纖維の粘着性又は摩擦係数の低下を促進するために使用できる。また、スリップ剤を、纖維の安定性、特に多湿又は高温における安定性を改良するために使用してもよい。好適なスリップ剤はポリエチレンである。塩もまた、溶融物に添加してもよい。前記塩は、デンプンを可溶化し、変色を減らし、纖維をより水反応性にするか、又は加工助剤として使用するのに役立つ可能性がある。塩は結合剤の溶解性の低下を助ける機能もあるため、溶解しないが、水に入れられるか流された時に、溶解して結合剤の溶解を可能にし、水反応性のより高い製品を作る。塩の非限定的な例としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、及びこれらの混合物が挙げられる。

10

20

【0042】

他の添加剤は、典型的には、加工助剤として、及び物理的特性（例えば、弾力性、乾燥引張強度、及び押出纖維の湿潤強度）を改変するために、デンプンポリマーに含まれる。本明細書中で使用するための好適な增量剤としては、ゼラチン、植物タンパク質（例えば、ヒマワリタンパク質、大豆タンパク質、綿実タンパク質）、及び水溶性多糖；例えば、アルギン酸塩、カラゲナン、グアーガム、寒天、アラビアゴム及び関連するゴム、ペクチン、セルロースの水溶性誘導体（例えば、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、及びカルボキシメチルセルロース）が挙げられる。また、水溶性合成ポリマー（例えば、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、及びポリビニルピロリドン）を使用してもよい。

30

【0043】

本発明の製造のために使用されるプロセスの間、デンプン材料の流動特性を向上させるために、潤滑剤化合物をさらに添加してもよい。潤滑剤化合物は、動物性脂肪又は植物性脂肪、好ましくは水素添加された形態のこれらの脂肪、特に室温で固体であるこれらの脂肪を含むことができる。追加の潤滑剤物質としては、モノグリセリド及びジグリセリド及びホスファチド、特にレシチンが挙げられる。本発明に関して、好ましい潤滑剤化合物としては、モノグリセリド、グリセロールモノステアレートが挙げられる。

【0044】

無機フィラー（例えば、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、及びチタンの酸化物）を含むさらなる添加剤は、安価なフィラー又は加工助剤として添加されてもよい。他の無機材料としては、含水ケイ酸マグネシウム、二酸化チタン、炭酸カルシウム、粘土、白墨、窒化ホウ素、石灰、珪藻土、雲母ガラスクォーツ（mica glass quartz）、及びセラミックが挙げられる。加えて、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、リン酸塩を含む無機塩を、加工助剤として使用してもよい。熱可塑性デンプンのブレンドの纖維の水反応性を改変する他の任意選択的な材料は、ステアリン酸ベースの塩（例えば、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、及び他のステアリン酸塩）、並びにアンカーガムロジンを含むロジン構成成分である。添加することのできる別の物質は、米国特許第5,854,304号（ガーシア（Garcia）ら、本明細書にその全体を参考のために示す）中に見い出されるような、ステアリン酸コバルト、クエン酸、酸化カルシウム、及び他の化学組成物のような環境分解プロセスをさらに促進するように处方された化学組成物である。

40

50

【0045】

他の添加剤は、意図される製品の特定の末端使用により、望ましい場合がある。例えば、トイレ用ティッシュ、使い捨てタオル、化粧紙、及び他の同様の製品のような製品において、湿潤強度は望ましい属性である。従って、「湿潤強度」樹脂として当該技術分野において既知の架橋剤をデンプンポリマーに添加することが望ましいことが多い。紙技術分野で主に使用されている湿潤強度向上樹脂の種類に関する総合的論文は、TAPP MONOグラフシリーズ第29号、紙及び板紙における湿潤強度 (Wet Strength in Paper and Paperboard)、パルプ製紙業界技術協会 (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) (ニューヨーク、1965年) に見い出すことができる。最も有用な湿潤強度樹脂は、特性として一般的にカチオン性を有する。ポリアミド-エピクロロヒドリン樹脂は、特定の用途を有することが見い出されたカチオン性ポリアミドアミン-エピクロロヒドリン湿潤樹脂である。グリオキシル化ポリアクリルアミド樹脂はまた、湿潤強度樹脂としての用途を有することが見い出された。

【0046】

好適な架橋剤 (例えば、パレツ (Parez) (登録商標)) が、酸性条件下で本発明のデンプン組成物に添加される場合、この組成物は水不溶性になることが見い出されている。本発明における有用性が見い出される、さらに他の水溶性陽イオン性樹脂は、ユリアホルムアルデヒド及びメラミンホルムアルデヒド樹脂である。これらの多官能性樹脂のさらに共通の官能基は、アミノ基のような窒素を含有する基及び窒素に結合するメチル基である。ポリエチレンイミン型の樹脂はまた、本発明での有用性が見い出され得る。本発明に関して、好適な架橋剤は、約0.1重量% ~ 約10重量%、より好ましくは約0.1重量% ~ 約3重量%の範囲の量で組成物に添加される。本発明の纖維中のデンプン及びポリマーは、化学的に関連していてもよい。化学的会合は、ポリマー化学の天然の結果であってもよく、又は特定の材料の選択によって設計されてもよい。これは、架橋剤が存在する場合、最も生じる可能性が高い。化学的会合は、分子量の変化、NMRシグナルの変化、又は当該技術分野において既知の他の方法における変化によって観測され得る。化学的会合の利点には、とりわけ水感受性の向上、粘着性の低下、及び機械特性の向上が挙げられる。

【0047】

非分解性のポリマーのような他のポリマーはまた、纖維の最終用途、加工処理性、及び必要とされる分解又は水洗可能性によって、本発明において使用してもよい。一般的によく使われる熱可塑性ポリマーとして、ポリプロピレン及びポリプロピレンのコポリマー、ポリエチレン及びポリエチレンのコポリマー、ポリアミド及びポリアミドのコポリマー、ポリエステル及びポリエステルのコポリマー、並びにこれらの混合物が挙げられる。非分解性ポリマーの量は、纖維の約0.1重量% ~ 約40重量%である。500,000g/molを超える分子量を有する高分子量ポリマーのような他のポリマーもまた用いられてよい。

【0048】

デンプンは本発明の好ましい天然ポリマーであるが、タンパク質ベースのポリマーもまた使用できる。好適なタンパク質ベースのポリマーとしては、大豆タンパク質、ゼインタンパク質、及びこれらの組み合わせが挙げられる。タンパク質に基づくポリマーは、約0.1% ~ 約80%、好ましくは約1% ~ 約60%の量で存在してもよい。

【0049】

纖維形成後、纖維をさらに処理してもよく、又は接着布を処理してもよい。布地の表面エネルギー及び化学的性質を調節するため、親水性又は疎水性仕上げを追加することができる。例えば、疎水性の纖維は、水性液体の吸収を促進するために、湿潤剤で処理することができる。纖維の表面特性をさらに調節するため、接着布を、界面活性剤、顔料、スリップ剤、塩、又はその他の物質を含有する局所用溶液で処理することもできる。

【0050】

(2) 形状

本発明の多要素纖維は、多数の異なる形状であってもよい。構成要素は、本明細書で用

10

20

30

40

50

いる時、物質又は材料の化学種を意味するとして定義される。纖維は、その形状において单一成分でも多成分でもよい。構成成分は、本明細書で用いる時、纖維の別の部分と空間的関係を有する纖維の単独の部分として定義される。

【0051】

スパンボンド構造、短纖維、中空纖維、多角断面纖維、及び多成分纖維のような成形纖維はすべて、本発明の組成物及び方法を用いて製造できる。多成分纖維、一般には二成分纖維は、サイド・バイ・サイド、鞘-芯、放射状、リボン、又は海島型の形状であってもよい。鞘は、芯の周囲で連続性又は非連続性であってもよい。鞘の芯に対する重量比は約5:95~約95:5である。本発明の纖維は、円、橢円、星形、方形、及びその他の種々の偏心を含む異なる形状であってもよい。本発明の纖維はまた、分裂可能な纖維であってもよい。分裂はポリマーのレオロジー的な差によって生じてもよいし、又は分裂は機械的手段及び/又は流体が誘発する変形によって生じてもよい。

【0052】

二成分の場合、成分の1つが他方の成分よりも多くのデンプン又はポリマーを含有している状態で、本発明のデンプン/ポリマー組成物は鞘及び芯の両方であってもよい。あるいは、本発明のデンプン/ポリマー組成物は、芯が純粋なポリマー又はデンプンである状態で鞘であってもよい。デンプン/ポリマー組成物はまた、鞘が純粋なポリマー又はデンプンである状態で芯でもあり得る。所望の纖維の正確な形状は纖維の用途に応じて異なる。

【0053】

複数の微細纖維もまた、本発明から生じ得る。前記微細纖維は、複数構成単成分又は多成分押出品内に含有される非常に微細な纖維である。前記複数のポリマー微細纖維は、ケーブル様の形態的な構造を有し、纖維軸に沿って、纖維内を長手方向に伸びる。微細纖維は連続性であっても又は非連続性であってもよい。本発明において微細纖維の形成を可能にするために、ポリマー微細纖維がデンプンマトリックス中に形成されるよう、ともに連続した相を生成するための十分な量のポリマーが必要とされる。典型的には、15%を超え、好ましくは約15%~約90%、より好ましくは約25%~約80%、さらに好ましくは約35%~約70%のポリマーが望ましい。「共連続相形態」は、微細纖維が纖維の直径よりも実質的に長い場合に見い出される。微細纖維は、典型的には、直径が約0.1μm~約10μmである一方、纖維は、典型的には、(微細纖維の10倍の)約10μm~約50μmの直径を有する。ポリマーの量に加えて、熱可塑性ポリマーの分子量は、微細纖維を形成するために十分からみあうほど大きくなければならない。好ましい分子量は、約10,000g/mol~約500,000g/molである。微細纖維の形成はまた、得られる纖維は均一ではないが、むしろポリマー微細纖維が、デンプンマトリックス内に形成されることを示す。生分解性ポリマーを含む微細纖維は、全体的な引張強度を向上させるために纖維を機械的に強化し、纖維を熱的に結合可能にする。

【0054】

図1は、微細纖維12を含有する高度に細長化された纖維10の断面斜視図である。生分解性で熱可塑性のポリマー微細纖維12は、纖維10のデンプンマトリックス14内に含有される。

あるいは、微細纖維は、相混合せずにデンプン及びポリマーをともに紡糸することによって、海島二成分形状として得ることができる。海島形状において、数百の微細な纖維が存在してもよい。

【0055】

微細纖維を含有する単成分纖維は、典型的な纖維として使用することができ、又はデンプンは、微細纖維を使用するためにのみ除去することができる。デンプンは、結合法、流体力学からみあい、機械的変形、又は水への溶解のような後処理を介して除去することができる。前記微細纖維は、さらなる柔軟性及び/又はよりよい障壁性を有することが望ましい不織布物品において使用してもよい。

【0056】

10

20

30

40

50

(3) 材料特性

本発明で製造される纖維は、環境で分解可能である。「環境で分解可能」とは、生分解性、崩壊性、分散性、水洗可能性、若しくは堆肥化可能性、又はこれらの組み合わせと定義される。本発明において、纖維、不織布ウェブ、及び物品は環境で分解可能である。その結果、纖維は既存の堆肥化施設に容易かつ安全に廃棄できるか、又は水洗可能であって、既存の下水基盤システムに有害な影響を与えることなく安全に排水に流すことができる。本発明の纖維の環境での分解可能性は、使い捨て物品に使用した後のこうした材料の環境への蓄積という問題に解決策を提供する。拭き取り用品及び女性用衛生用品のような使い捨て製品に使用した時、本発明の纖維の水洗可能性は、消費者に追加の簡便さ及び選択の自由を提供する。生分解性、崩壊性、分散性、堆肥化性、及び水洗可能性にはすべて異なる基準があり、異なる試験で評価されるが、一般に、本発明の纖維はこれらの基準の1以上に適合する。

【0057】

生分解性は、物質が好気的及び／又は嫌気的環境に曝露された時に、最終的結果が、微生物、加水分解、及び／又は化学的作用によるモノマー成分への還元を意味すると定義される。好気的条件下では、生分解によって材料は二酸化炭素及び水のような最終生成物に変換される。嫌気的条件下では、生分解によって材料は二酸化炭素、水、及びメタンのような最終生成物に変換される。生分解性プロセスは、無機化と表されることが多い。生分解性とは、纖維のすべての有機要素が生物活性によって最終的に分解することを意味する。

【0058】

様々な機関及び異なる国々において、時間をかけて確立された様々な異なる標準化された生分解方法が存在する。試験は個々の試験条件、評価方法、及び望ましい判断基準において様々であるが、異なるプロトコルの間には合理的な収束があるため、大部分の材料に関して類似した結論に至る可能性が高い。好気的生分解性については、米国材料試験協会(ASTM)が ASTM D 5338 - 92 : 制御された堆肥化条件でのプラスチック材料の好気的生分解の測定試験方法 (Test Methods for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions) を制定している。前記試験は、58 の高温で保持された活性堆肥の存在下での微生物による同化の結果として放出される二酸化炭素の量を測定することによって、鉱化する試験材料のパーセントを時間の関数として測定する。二酸化炭素発生試験は、電解呼吸測定法により実施してもよい。経済協力開発機構(O E C D)の 301B のような、他の標準プロトコルをまた使用してもよい。無酸素における標準生分解試験は、 ASTM D 5511 - 94 のような種々のプロトコルに記載されている。これらの試験は、嫌気的固体廃棄物処理施設又は衛生埋立地における材料の生分解性を模擬するために使用される。しかし、これらの条件は、本発明における纖維及び不織布のために記載される使い捨ての適用には該当しない。

【0059】

本発明の纖維はおそらく迅速に生分解する。これは、定量的に、所定の時間の後に、二酸化炭素に変換された材料のパーセントによって定義される。 $x\%$ のデンプン及び $y\%$ の生分解性で熱可塑性のポリマー、並びに任意選択的に他の成分を含有する本発明の纖維は、標準条件下で、当該纖維が、10日未満以内の二酸化炭素への変換率 $x/2\%$ 、及び60日未満以内の二酸化炭素への変換率 $(x+y)/2\%$ を示すような好気的生分解性である。崩壊は、纖維基材が、堆肥化時にふるいにかけた後、識別不可能なほど、又は流された時に配水管の詰まりを引き起こさないほど、小さい部分に短時間に細分化及び分解する能力を有する時に起こる。崩壊性物質はまた、水洗可能である。崩壊性の規約の大部分は、種々のマトリックスに曝露した時の時間の経過による試験材料の重量損失を測定する。好気的及び嫌気的崩壊試験の両方が使用される。重量損失は、纖維性試験材料を廃水及びスラッジに曝露した後、1ミリメートルの開口部を有する18メッシュのふるいにもはや回収されない材料の量によって決定される。崩壊に関して、初期試料の重量とふるい上に

10

20

30

40

50

回収された試料の乾燥重量の差が、崩壊の速度及び程度を決定する。生分解性及び崩壊に関する試験は、非常に類似した環境又は同じ環境が試験のために用いられる場合には、類似している。崩壊を決定するために残った材料の重量を測定する一方、生分解性に関しては発生した気体を測定する。

【0060】

本発明の纖維は迅速に崩壊する。定量的に、これは所定時間の後の各構成成分の相対的な重量損失によって定義される。 $x\%$ のデンプン及び $y\%$ の生分解性で熱可塑性のポリマー、並びに任意選択的に他の成分を含む本発明の纖維は、標準条件下、酸素の存在下で活性スラッジに曝露された場合に、当該纖維が、10日未満以内に $x/2\%$ の重量損失、及び60日未満以内に $(x+y)/2\%$ の重量損失を示すような好気的崩壊性である。好ましくは纖維は、5日未満以内に $x/2\%$ の重量損失及び28日未満以内に $(x+y)/2\%$ の重量損失、より好ましくは3日未満以内に $x/2\%$ の重量損失及び21日未満以内に $(x+y)/2\%$ の重量損失、さらにより好ましくは5日未満以内に $x/1.5\%$ の重量損失及び21日未満以内に $(x+y)/1.5\%$ の重量損失、最も好ましくは5日未満以内に $x/1.2\%$ の重量損失及び21日未満以内に $(x+y)/1.2\%$ の重量損失を示す。

10

【0061】

本発明の纖維はまた、堆肥化可能である。ASTMは、堆肥化性の試験方法及び規格を作成した。試験は、生分解性、崩壊、及び環境毒性の欠如、という3つの特性を評価する。生分解性及び崩壊を評価するための試験は、上述されている。堆肥化性の生分解性基準に適合するには、材料は少なくとも約60%の二酸化炭素への変換を40日以内に達成しなければならない。崩壊基準については、材料は、廃棄製品で有すると考えられる実際の形状及び厚さで、2ミリメートルのふるい上に残るものが試験材料の10%未満でなければならない。最後の基準、環境毒性の欠如を判断するには、生分解副生成物が種子の発芽及び植物の成長に悪影響を示してはならない。この基準のための試験が、OEC D 208に詳述されている。国際生分解性製品研究所 (International Biodegradable Products Institute) は、ASTM 6400-99規格への適合が確認された製品に、堆肥化可能性を示すロゴを発行する予定である。プロトコルは、1回の堆肥化サイクルで完全に分解できる任意の材料の最大厚さを決定するドイツのDIN 54900に従っている。

20

【0062】

30

本明細書に記載されている纖維は、一般的に、使い捨ての不織布物品の製造に使用される。前記物品は、通常は水洗可能である。用語「水洗可能」は、本明細書で使用する時、トイレのような腐敗処理システム内で溶解、分散、崩壊、及び/又は分解して、トイレに流した時にトイレ又はその他のいかなる下水管にも詰まることなく処分される材料を表す。纖維及び得られる物品はまた、水反応性であってもよい。水反応性という用語は、本明細書で使用する時、水中に入れられるか流された時に、観察可能及び測定可能な変化が生じることを意味する。典型的な観察には、物品の膨潤、解体、溶解の記録、又は一般的な劣化構造の観察が挙げられる。

【0063】

30

デンプン纖維の引張強度は、ほぼ15メガパスカル (MPa) である。本発明の纖維は、約20 MPaを超える、好ましくは約35 MPaを超える、より好ましくは約50 MPaを超える引張強度を有する。引張強度は、ASTM標準D 3822-91によって記載される以下の手順又は等価試験を用いて、インストロン (Instron) を用いて測定される。

40

【0064】

本発明の纖維は、脆性でなく、2 MPaを超える強靭性を有する。強靭性は、標本のゲージの長さが25mmの場合に、50mm/分のひずみ率を有する応力-ひずみ曲線の下の領域として定義される。纖維の弾力性又は伸張性もまた望ましい可能性がある。

【0065】

本発明の纖維は、単成分纖維中に十分なポリマーが存在する場合、又は多成分纖維の外

50

側の構成成分（すなわち、二成分の鞘）中に十分なポリマーが存在する場合、熱結合可能である。熱結合可能な纖維は、加圧熱及び通気熱結合方法に必要である。熱結合可能であることは、典型的には、ポリマーが、纖維の約15重量%を超える、好ましくは約30重量%を超える、より好ましくは約40重量%を超える、最も好ましくは約50重量%を超える濃度で存在する場合に達成される。結果的に、非常に高いデンプン含有量が単成分又は鞘中にある場合、纖維は熱結合性に対して減少する傾向を示す。

【0066】

「高度に細長化された纖維」は、高ドローダウン率を有する纖維と定義される。全纖維ドローダウン率は、最終用途における最終的な纖維直径に対する最大直径の纖維（一般的には毛管出口の直後で生じる）の比として定義される。人造、スパンボンド、又はメルトプロウ法のいずれかによる全纖維ドローダウン比は1.5より大きく、好ましくは5より大きく、より好ましくは10より大きく、最も好ましくは12より大きい。これは触覚特性及び有用な機械的特性を達成するために必要である。

【0067】

好ましくは、高度に細長化された纖維は200μm未満の直径を有する。より好ましくは、纖維直径は100μm以下、さらにより好ましくは50μm以下、最も好ましくは30μm未満である。不織布の製造に一般的に使用される纖維は、約5μm～約30μmの直径を有する。纖維直径は、紡糸速度、質量処理量、及びブレンド組成物によって制御される。

【0068】

纖維から製造される不織布製品はまた、特定の機械的特性、特に、強度、可撓性、柔軟性、及び吸収性を示す。強度の測定は、乾燥引張強度及び/又は湿潤引張強度を含む。可撓性は、剛性と関連し、柔軟性に起因し得る。柔軟性は、一般的に、可撓性及び質感の両方に関連する生理的に認識される属性として記載される。吸収性は、製品が流体を吸い取る能力と同様にその流体を保持する能力に関する。

【0069】

（4）プロセス

纖維を製造する第1の工程は、配合又は混合工程である。配合工程において、原材料を、典型的には剪断力の下で加熱する。熱の存在下での剪断は、組成物を適切に選択すれば均一な溶融物を生じる。溶融物は、続いて纖維が形成される押出成形機に入れられる。纖維の収集物は、不織布ウェブの形成を生じる熱、圧力、化学的バインダー、機械的なもつれ、及びこれらの組み合わせを用いて互いに組み合わされる。続いて、不織布は物品へと組み立てられる。

【0070】

（配合）

配合工程の目的は、デンプン、ポリマー、及び可塑剤を含む均一な溶融組成物を製造することである。好ましくは、溶融組成物は均一であるが、これは、均一分布が広範囲にわたって見られ、識別可能な領域が観測されないことを意味する。

【0071】

得られた溶融組成物は、紡糸する纖維に対して水が本質的に存在しないはずである。本質的に存在しないことは、紡糸の間に纖維が究極的に破壊され得る泡を生じるような、実質的な問題を起こさないこととして定義される。好ましくは、溶融物の全含水量は、約1%未満、より好ましくは約0.5%未満、最も好ましくは0.1%未満である。全含水量は、結合水及び遊離水を含む。この低い含水量を達成するために、デンプン及びポリマーを加工処理の前に乾燥する必要があつてもよく、及び/又はいかなる遊離水をも除去するために加工処理の間に真空が適用されてもよい。好ましくは、熱可塑性デンプンは、紡糸の前に60°で乾燥される。

【0072】

一般的に、熱、混合、及び圧力を用いるいずれかの方法を、生分解性ポリマー、デンプン、及び可塑剤を組み合わせるために使用できる。特定の順序又は混合、温度、混合速度

10

20

30

40

50

又は混合時間、及び装置は、デンプンが実質的に分解せず、得られた溶融物が均一である限り、重要ではない。

【0073】

デンプン及び2種のポリマーのブレンドを混合する好ましい方法は、以下のとおりである。

1. より高い融解温度を有するポリマーを加熱し、その融点を超えて混合する。典型的には、これは、その融解温度よりも30 ~ 70 上である。混合時間は、一般的に約2 ~ 約10分、好ましくはおよそ5分である。次いで、典型的には、120 ~ 140 までポリマーを冷却する。

2. デンプンは、完全に非構造化されている。このデンプンは、水中に70 ~ 100 10 の温度で、デンプンの分子量、非構造化されたデンプンの所望の粘度、及び非構造化可能な時間に依存して、10 ~ 90 %のデンプン濃度で溶解することによって非構造化することができる。一般的に、約15分がデンプンを非構造化するのに十分であるが、10 ~ 30分が条件に依存して必要であってもよい。必要に応じて、可塑剤を非構造化されたデンプンに添加することができる。

3. 次いで、工程1の冷却したポリマーと工程2の非構造化されたデンプンとを組み合わせる。ポリマー及びデンプンは、剪断力を伴って押出成形機又はバッチ混合機中で組み合わせることができる。混合物を、典型的には、約120 ~ 140 まで加熱する。このことにより、水の蒸発が生じる。すべての水を蒸発させることが望ましい場合、混合物をすべての水がなくなるまで混合すべきである。典型的には、この工程における混合は約2 ~ 15分であり、典型的にはほぼ5分である。デンプン及びポリマーの均一なブレンドが形成される。

4. 次いで、第2のポリマーを、工程3の均一なブレンドに添加する。この第2のポリマーを、室温で添加してもよく、又は溶融し混合した後に添加してもよい。工程3からの均一なブレンドを、約100 ~ 約170 の温度で混合しつづける。100 を超える温度が、形成する工程からのいかなる水分も防ぐために必要とされる。可塑剤を、工程2において添加しない場合、ここで添加してもよい。ブレンドを、均一になるまで混合しつづける。目立った領域がないことに注意することによって、これを観察する。混合時間は、一般的に約2 ~ 約10分、通常はほぼ5分である。

【0074】

30

最も好ましい混合装置は、複数の注入点を有する複数の混合領域の二軸押出成形機である。複数の注入点を、非構造化されたデンプン及びポリマーを添加するために使用することができる。二軸バッチミキサー又は一軸押出成形システムも使用できる。十分な混合及び熱が発生する限り、使用される特定の装置は重要ではない。

【0075】

材料を配合する別の方法は、徐々に上昇する温度の中で混合される押出成形システムに可塑剤、デンプン、及びポリマーを加えることによる。例えば、6つの加熱領域を有する二軸押出成形機においては、最初の3領域が90 、120 、及び130 に加熱され、後の3領域がポリマーの融点より高く加熱される。この手順により、デンプンの最小の熱分解を生じ、熱可塑性材料と完全に混合する前に、デンプンが完全に非構造化 (destructured) される。

40

別のプロセスは、より高い温度の溶融ポリマーを使用し、プロセスのまさに最後でデンプンを注入する。デンプンは、燃えてしまうには十分でないほんの短い時間だけ、より高い温度にある。

【0076】

(紡糸)

本発明は、溶融紡糸の方法を利用する。溶融紡糸では、押出品に質量損失がない。溶融紡糸は、溶媒が揮発又は押出品からの発散によって除去されて質量損失を生じる溶液からの湿式又は乾式紡糸のような他の紡糸とは区別される。

【0077】

50

紡糸は、120～約230、好ましくは185～約190で起こる。100メートル/分を超える纖維紡糸速度が必要である。好ましくは、纖維紡糸速度は約1,000～約10,000メートル/分、より好ましくは約2,000～約7,000メートル/分、最も好ましくは約2,500～約5,000メートル/分である。ポリマー組成物は、纖維の脆さを避けるために素早く紡糸されなければならない。

【0078】

連続纖維はスパンボンド法若しくはメルトプロウイング法によって製造され、又は非連続纖維（短纖維）が製造され得る。纖維製造の種々の方法を組み合わせて、組み合わせ手法を生み出すこともできる。

【0079】

均一なブレンドは、従来の溶融紡糸装置で纖維に溶融紡糸することができる。紡糸のための温度は、約100～約230の範囲である。加工処理温度は、各構成成分の化学的性質、分子量、及び濃度によって決まる。紡糸された纖維は、従来のゴデット巻取りシステム又は空気通過延伸細長化デバイスを用いて収集できる。ゴデットシステムを使用する場合、纖維は、約50～約140の温度での押出成形後延伸によってさらに配向させることができる。延伸した纖維は、続いて捲縮及び/又は切断して、カーディング、エアレイド、又は流動体載置（fluidlaid）法において使用される非連続纖維（短纖維）を形成してもよい。

【0080】

（5）物品

纖維は、種々の結合方法で不織布に変換されてもよい。連続纖維は、産業界で標準的なスパンボンド式技術を用いてウェブに形成でき、一方で短纖維は産業界で標準的なカーディング、エアレイド、又は湿式載置技術を用いてウェブに形成できる。代表的な結合方法には、圧延（圧力及び熱）、通気加熱、機械的なもつれ、流体力学的なもつれ、ニードルパンチ、並びに化学結合及び/又は樹脂結合が挙げられる。圧延、通気熱（thru-air heat）、及び化学結合は、デンブンポリマー纖維のための好ましい結合法である。熱結合可能な纖維は、加圧熱及び通気熱結合方法に必要である。

【0081】

本発明の纖維はまた、他の合成又は天然纖維と結合又は組み合わせて不織布を製造することもできる。合成纖維若しくは天然纖維は、成形プロセスで互いにブレンドされてもよく、又は別個の層で使用されてもよい。適切な合成纖維としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアクリレート、並びにこれらのコポリマー及びこれらの混合物から製造される纖維が挙げられる。天然纖維には、セルロース纖維及びその誘導体が挙げられる。適切なセルロース纖維としては、広葉樹の纖維、針葉樹の纖維、麻、及び綿を含む、任意の樹木又は植物から誘導されるセルロース纖維が挙げられる。レーヨンのような加工処理された天然セルロース資源から製造される纖維もまた含まれる。

【0082】

本発明の纖維は、好適な物品の中でも、とりわけ不織布の製造に使用できる。不織布物品は、連続又は非連続な、並びに物理的及び/又は化学的に互いに付着した纖維を15%を超える多さで含有する物品として定義される。不織布は、それ自体で、又は他の材料の複合体の一構成成分としてのいずれかで使用される層状製品（例えば、乳児用おむつ又は女性用生理用パッド）を製造するために、追加の不織布又はフィルムと組み合わされてもよい。好ましい物品は、使い捨ての不織布物品である。得られる製品は、空気、油、及び水用フィルタ；掃除機用フィルタ；炉用フィルタ；フェイスマスク；コーヒーフィルタ、ティー又はコーヒーバッグ；断熱材及び遮音材；おむつ、女性用パッド、及び失禁物品のような使い捨て衛生製品；微細纖維又は通気性布地のような衣服の吸水性及び柔軟性を改良するための生分解性繊物布地；粉塵の回収及び除去のための静電的に帯電した構造ウェブ；補強材及び包装紙、筆記用紙、新聞印刷用紙、波形の板紙のような硬質紙用ウェブ、及びトイレットペーパー、ペーパータオル、ナプキン及びティッシュペーパーのような薄葉紙類用ウェブ；外科的ドレープ、創傷包帯、包帯、又は皮膚貼付剤及び自己溶解性縫合

10

20

30

40

50

糸などの医療用途；デンタルフロス及び歯ブラシの毛のような歯科用途に用途を見い出せる。繊維性ウェブはまた、特殊用途として臭気吸収材、シロアリ忌避剤、殺虫剤、殺鼠剤等を含んでもよい。得られる製品は、水及び油を吸収し、油及び水の漏出物除去、又は農業若しくは園芸用の制御された保水及び放水に用途を見い出せる。得られるデンプン繊維又は繊維ウェブは、のこぎりくず、木材パルプ、プラスチック、及びコンクリートのような他の材料に組み入れられて、壁、支持梁、プレス板、乾式壁体及び裏材、並びに天井タイルのような建築材料に使用できる複合物質を形成してもよく、ギプス、副木、及び舌圧子のようなその他の医療用途、並びに暖炉の装飾用及び／又は燃焼用の丸太に組み入れられてもよい。本発明の好ましい物品には、衛生及び医療用途向けの使い捨て不織布が挙げられる。衛生用途には、拭き取り用品；おむつ、特にトップシート又はバックシート；及び女性用パッド又は女性用製品、特にトップシートのような物品が挙げられる。

10

【実施例】

【0083】

以下の実施例は、本発明をさらに説明する。以下の実施例において用いられるデンプンは、すべてスターレー(Staley)よりのスタードリ(StarDri)100、スタデックス(StaDex)10、スタデックス(StaDex)15、スタデックス(StaDex)65である。結晶性PLAは、-14.2の旋光性とともに0.97dL/gの固有粘度を有する。非晶性PLAは、-12.7の旋光性とともに1.09dL/gの固有粘度を有する。ポリ(3-ヒドロキシブチレートコ-アルカノエート)、PHAは配合前には1,000,000g/molの分子量を有する。ポリヒドロキシブチレート(PHB)はグッドフェロウ(Goodfellow)よりBU396010として購入した。ポリビニルアルコールコポリマー(PVOH)は、エアー・プロダクト社(Air Products Inc.)より購入した、2000シリーズポリマーである。

20

【0084】

(比較実施例1) 次の実施例は熱可塑性デンプンのブレンドに典型的な特性を生じる。ブレンドは、60部のスタードリ(StarDri)100、38部の水、及び2部のグリセリンを含有する。ブレンドを押出成形機内で90で5分間混合し、次いで90で溶融紡糸することができる。ブレンド及び繊維は完全に非構造化(destructured)されたデンプンとともに均一である。こうした繊維の典型的な繊維特性は、最高の引張強度15.8MPa、及び破断時の伸張3.2%である。このデンプン繊維は、最高の引張強度が低いため将来的な使用には好適でない。

30

【0085】

(比較実施例2) この実施例はデンプンを非構造化することの重要性を例示するためのものである。ブレンドは、30部の非晶性PLA及び30部のスタードリ(StarDri)100を3部のグリセリンに添加することから構成された。3つのすべての構成成分をともに混合し、混合機に80で添加する。次いで混合物を剪断し、150に次いで180に3分間隔で温度を上げる。混合機から取り出すと、ブレンドは混合されたように見えるが小さな顆粒が存在する。ブレンドを次いで、加熱ジャケット付きのピストン型押出成形機に設置した。溶融混合物を押し出すために、單一穴式紡糸口金を用いた。次いでスリーブ付きゴデット型巻取り機を用い、視線速度を制御するために加減抵抗器を用いて、繊維を収集することができた。あるいは、合成不織布紡績業で普及している圧力誘起引き込み装置を用いてフィラメントを細長化することができた。

40

【0086】

このブレンドの紡糸は、ポリマーブレンドを適切に及び均一に加熱するための10分間の保持時間の後に180で行われた。このブレンドを1.0g/分で押し出し、繊維を空気吸込み装置により収集した。繊維は非常に小さい直径を有し柔らかであった。

【0087】

次の実行のためにシステムを洗浄する際に、残留物が元のデンプン化合物に類似した極めて粒状に見える物質を含有しているのが認められた。今回は紡糸口金を保護するフィルターがデンプンの大部分を収集したように見えたが、これは正確な量はわからないがPL

50

Aの大部分が押し出されたことを意味する。

【0088】

(比較実施例3) 比較実施例2の結果を考慮して、ブレンドの配合に異なる方法を使用した。この場合、90で水中50/50のデンプン溶液を用いた。デンプンは完全に溶解するまで水中に浸され、溶液は透明であった。このデンプン溶液を次いで、25部の非晶性PLA及び10部のグリセリンとともに75部の固体スタードリ(StarDri)100に相当する量に混合した。このブレンドは、完全に非構造化(destructured)されたデンプンと一致するいかなる粒状構造も示さないことが認められた。

【0089】

ブレンドは170及び1.0g/分の処理能力でほとんど又は全く問題なく紡糸するように見えた。纖維は弱く及び脆性であるように見えた。この実施例は、結晶化していないPLAから得られる貧弱な機械的特性を例示している。

【0090】

(実施例4) 比較実施例3での結果及び当該纖維の弱さを考慮して、配合のために異なるブレンド組成物を使用した。90で水中50/50のデンプン溶液を用いた。デンプンは完全に溶解するまで水中に浸され、溶液は透明であった。このデンプン溶液を12部の非晶性PLA、37部の半結晶性PLA、及び10部のグリセリンとともに、50部の固体スタードリ(StarDri)100に相当する量に混合した。このブレンドは、完全に非構造化(destructured)されていないデンプンと一致するいかなる粒状構造も示さないことが認められた。ブレンドを次のように配合した：高融解温度半結晶性PLA(Tm170)を210で5分間二軸スクリュー式混合機に添加し完全に混合した。温度を次いで130に低下させ、その時点でデンプン溶液及びグリセリンを添加し、水蒸気を瞬時に蒸発させた。水蒸気を瞬時に蒸発させた後、非晶性PLAを添加し、混合物を5分間ブレンドした。

【0091】

ブレンドは180及び1.0g/分の処理能力でほとんど又は全く問題なく紡糸し、非常にうまく紡糸するように見えた。纖維は、大きい纖維直径又は低い紡糸速度においては、弱く及び脆性であるように見えた。しかしながら、小さい直径及び高い紡糸速度においては、纖維は柔らかく、強く、及び幾らかの伸張性を示した。押出成形システム中に残ったポリマーを視覚的に検査したが、目に見えるデンプン粒はなかった。

【0092】

この添加のプロセスは、デンプンを完全に非構造化(destructured)した状態で添加することの重要性、及びPLAが結晶化している場合、ブレンド中の非晶性PLAを上回り機械的特性を顕著に向上させることができることを指摘している。実施例4aは、直径410μm及びドローダウン率1を有する大きい直径の纖維のものであり、実施例4bは、直径23μm及びドローダウン率約20を有する小さい直径の纖維のものである。

【0093】

(実施例5) ブレンドは実施例3のように、74部の非晶性PLA、24部のスタードリ(StarDri)100、及び6部のグリセリンにより配合された。特性を表1に示す。

【0094】

(実施例6) ブレンドは実施例3のように、27部のPLA、64部のスタードリ(StarDri)100、及び9部のグリセリンにより配合された。特性を表1に示す。

【0095】

(実施例7) ブレンドは実施例3のように、45部のイースター・バイオ(Eastar Bio)、45部のスタードリ(StarDri)100、及び10部のグリセリンにより配合された。特性を表1に示す。

【0096】

(実施例8) ブレンドは実施例3のように、45部のビオノーレ(Bionolle)1020、45部のスタードリ(StarDri)100、及び10部のグリセリンにより配合された。特性を表1に示す。

10

20

30

40

50

【0097】

(実施例9) ブレンドは実施例3のように、23部の非晶性PLA、24部のPLA、45部のスタードリ(StarDri)100、及び10部のグリセリンにより配合された。特性を表1に示す。

【0098】

(実施例10) 実施例9で製造された纖維の崩壊試験について以下に詳細に示す。好気的崩壊試験：試料を800mlの原料下水を含有する1リットルの瓶の中に設置した。一定の攪拌及び下水と試料の曝気のため、100rpmに設定された回転プラットホーム攪拌器及び3つの小さい水槽ポンプを用いた。3、7、10、14、21、及び28日で、各1瓶を18メッシュのふるい(1mm開口部)を通して注ぎ、スクリーン上に保持された試料をすすぎ、乾燥し、秤量し、重量喪失のパーセントを測定した。

10

【0099】

2グラムよりわずかに少ない纖維が、1つの大きな塊で得られた。これをおよそ300mgずつの6つの塊に分けた。纖維を一晩40°で乾燥し、次いで冷却し、6つの瓶の中に設置する前に秤量した。流入下水を1リットルのガラス瓶に分配する前に18メッシュのふるいを通して注いだ。

【0100】

試料は生物活性のある下水中で培養されたが、発生した気体は測定されないため、結果は生分解ではなく崩壊のパーセントとして表される。崩壊の比率及び程度は、最初の試料の重量と1mmの開口部を有するスクリーン上に回収された試料の乾燥重量との差により測定される。纖維が細かったため、かけらが大きな崩壊をせずに1mmメッシュ開口部を通りぬけた可能性がある。各抽出時点についての崩壊の比率及び程度は、次の表に要約されている。

20

【0101】

【表1】

経時的平均重量喪失パーセント及び回収残留物の視覚的描写：

抽出日	重量喪失パーセント (<1mmメッシュ)	18番ふるい上に残った纖維の視覚的観察
3	75%	少数のほつれたストランドが回収されたが(大部分がより太い大きさのもの)、纖維の塊は大部分が損なわれていないように見える。
7	81%	数本のほつれた長さおよそ1/4"の纖維が同様に回収されたが、塊はなお大部分が損なわれていない。
10	88%	塊及び数本のほつれた纖維がスクリーン上に回収された。
14	88%	主にほつれた纖維、特により太いものが回収された。
21	85%(*)	(*)この場合は、1mm開口部メッシュを通過し得るであろう纖維の断片を回収する試みとして、瓶の全内容物を125μメッシュのふるいで濾過した。結果として幾らかの下水の固体がスクリーン上に回収され、試料とともに乾燥されたが、これは重量喪失パーセントの数を誤ったものにした。それでもなお、この結果は極めて小さい粒子への纖維の高度な生分解及び/又は崩壊を提示している。
28	95%	18番ふるい(1mm開口部)上でふるいにかけた。1本の大きい太いストランド及び数個のより小さい纖維のかけらが回収された。

30

嫌気的崩壊により示されるように、纖維の重量のおよそ95%が崩壊した。これは、出発物質の5%未満が、1mmの開口部のふるい上に回収されたことがその証拠である。3日以内に、大きな重量損失(weight less)が生じる。

40

【0102】

嫌気的崩壊：試験物質及び対照製品を乾燥し、秤量し、1.5リットル嫌気的消化スラッジを含有する2リットルのガラス反応瓶に添加した。発生した気体を放出させる1つの栓で瓶に蓋をした。6つの反応器を調製し、およそ0.73gの纖維を各々に投与した。反応器を35°に設定された培養器中に設置した。2、3、7、21、28、43、及び63日で瓶の1つを採取した。各反応器の内容物を、1mmメッシュの大きさのふるい上に注いだ。残った物質からスラッジを静かにすすぎ落とした。これらを40°で乾燥し

50

、重量喪失パーセントを計算するために秤量した。タンパックス (Tampax) 標準吸収性タンポンを投与した6つの反応器を、スラッジ活性を検証するための対照として用いた。それらを試験試料と同じ時間系列で採取した。

【0103】

嫌気的消化スラッジが下水処理プラント消化装置から得られた。配達されたスラッジは直ちに1mmメッシュのスクリーンを通してふるい、30ガロンのドラム缶に混合のために注いだ。そこから、反応瓶に移した。その取り扱いの間、スラッジは窒素ガスで覆われていた。使用前に、紙環境研究所 (Paper Environmental Lab.) の標準操作手順によりスラッジの全固体を測定した。消化スラッジの全固体は、15,000mg/1より多くなくてはならない。この実験に用いられた消化スラッジの全固体は、21,200mg/1であった。スラッジの活性の質的基準は、28日の曝露後、対照のタンポン物質がその最初の乾燥重量の少なくとも95%を失うことを必要とする。

10

【0104】

試料は生物活性のある嫌気的消化スラッジ中で培養されたが、発生した気体は測定されないため、結果は生分解ではなく崩壊のパーセントとして報告される。崩壊の比率及び程度は、最初の試料の重量と1mmの開口部を有するスクリーン上に回収された試料の乾燥重量との差により測定される。繊維が細かったため、かけらが大きな崩壊をせずに1mmメッシュ開口部を通りぬけた可能性がある。7日の試料は3日のものとほぼ同じように見えたため、試料及びスラッジを瓶に戻し、後で抽出するため培養器に戻した。同じ瓶を63日で再度採取した。各抽出時点についての崩壊の比率及び程度は、次の表に要約されている。

20

【0105】

【表2】

経時的平均重量喪失パーセント及び回収残留物の視覚的描写：

抽出日	重量喪失パーセント (<1mmメッシュ)	視覚的観察
2	51%	繊維の塊は損なわれていないように見える。
3	53%	少数のほつれた繊維はあるが、繊維の塊は大部分が損なわれていないように見える。
7	--	試料は3日のものと同じように見えたため、後で抽出するため反応器に戻した。
21	56%	繊維の塊は損なわれていないように見える。
28	64%	繊維の塊は損なわれていないように見える。
43	61%	回収された試料の大部分はなお塊の中にあるが、数本のほつれた繊維が回収された。
63	70%	これは培養器に戻された7日の試料であった。繊維はもはや塊の中ではなく、すべてが種々の大きさのほつれた繊維であった。

30

【0106】

(実施例11) ブレンドは実施例3のように、23部のPLA、45部のスタードリ (StarDri) 100、23部のイースター・バイオ (Eastar Bio)、及び10部のグリセリンにより配合された。特性を表1に示す。

40

【0107】

(実施例12) ブレンドは二軸押出成形機を用いた单一工程様式で配合された。固体ポリマーペレット、デンブン粉末、及びソルビトール (sorbitol) 粉末を同時に共回転押出成形機に供給する。ブレンドは次の方法により各領域で注入口から出口まで進む間に次第に加熱される：領域A：75、領域B：75、領域1：150、領域2：155、領域3：155、領域4：160、領域5：160。250rpmの回転速度で出口で測定した場合、溶融物の温度は185であった。最後の加熱領域において、いかなる残留水蒸気も除去するために、14kPa (4' Hg) の真空を用いた。押出品をエア・ナイフからの冷気吹込みを用いて冷却し、直接ペレットに載せた。ブレンドは43部のイースター・バイオ (Eastar Bio)、27部のスタードリ (StarDri) 100、18部のPLA、及び12部のソルビトールを含有した。繊維は溶融紡糸方法により製造さ

50

れた。特性を表1に示す。

【0108】

(実施例13) ブレンドは実施例12のように、37部のイースター・バイオ(Eastar Bio)、33部のスタードリ(StarDri)100、16部のPLA、及び14部のソルビトールにより配合された。特性を表1に示す。

【0109】

(実施例14) ブレンドは実施例12のように、20部のダウ・プリマコア(Dow Primacor)5980I、70部のスタードリ(StarDri)100、及び30部のソルビトールにより配合された。特性を表1に示す。

【0110】

以下の実施例において、紡糸挙動は、悪い、容認できる、又は良好として記載される。悪い紡糸とは、約1.5未満の全ドローダウン率をいい、容認できる紡糸とは、約1.5～約10のドローダウン率をいい、良好な紡糸挙動とは、約10を超えるドローダウン率をいう。

【0111】

【表3】

(表1：実施例1～14のデータ)

実施例	引張強度 (MPa)	破断時の伸張 (%)	紡糸挙動
1	15.6	3.3	悪い
2	211	14.4	良好
3	0.5	1.3	容認できる
4a	26	1.8	良好
4b	264	161	良好
5	68	12	良好
6	34	2	容認できる
7	115	33	容認できる
8	21	12	容認できる
9	103	14	良好
11	35	52	良好
12	44	21	良好
13	49	14	良好
14	69	4	良好

10

20

30

【0112】

(実施例15) ブレンドは、70部のスタードリ(StarDri)100、10部のイースター・バイオ(Eastar Bio)、及び30部のソルビトール(sorbital)を用いて配合された。各成分を、温度を徐々に上げながら混合する押出システムに同時に添加する。この手順は、デンプンがかなりの時間180°を超えて加熱される場合に生じるデンプンの熱分解を最小にする。この手順はまた、熱可塑性物質と完全に混合する前に、デンプンを完全に非構造化(destructured)することを可能にする。良好な紡糸挙動が観測された。

【0113】

40

(実施例16) ブレンドは実施例15のように、60部のスタードリ(StarDri)100、10部のイースター・バイオ(Eastar Bio)、及び40部のソルビトール(sorbital)を用いて配合された。受け入れ可能な紡糸挙動が観測された。

【0114】

(実施例17) ブレンドは実施例15のように、35部のスタードリ(StarDri)100、50部のイースター・バイオ(Eastar Bio)、及び15部のソルビトール(sorbital)を用いて配合された。良好な紡糸挙動が観測された。

【0115】

(実施例18) ブレンドは実施例3のように、23部のPLA、45部のスタードリ(StarDri)100、23部のイースター・バイオ(Eastar Bio)、及び10部のソルビ

50

トール (sorbital) により配合された。良好な紡糸挙動が観測された。

【0116】

(実施例19) ブレンドは実施例3のように、23部の非晶性PLA、24部のPLA、45部のスタードリ(StarDri)100、及び10部のグリセリンにより配合された。良好な紡糸挙動が観測された。

【0117】

(実施例20) ブレンドは実施例15のように、8部の非晶性PLA、23部のPLA、31部のスタードリ(StarDri)100、及び15部のソルビトール(sorbital)により配合された。良好な紡糸挙動が観測された。

【0118】

(実施例21) ブレンドは実施例3のように、23部の非晶性PLA、24部のPLA、45部のスタードリ(StarDri)100、及び10部のグリセリンにより配合された。受け入れ可能な紡糸挙動が観測された。

【0119】

(実施例22) ブレンドは実施例3のように、40部のビオノーレ(Bionolle)1020、60部のスタードリ(StarDri)100、5部のポリカプロラクトン(polycapralactone)、5部のソルビトール、及び10部のグリセリンにより配合された。受け入れ可能な紡糸挙動が観測された。

【0120】

(実施例23) ブレンドは実施例3のように、50部のイースター・バイオ(Eastar Bio)、50部のスタードリ(StarDri)100、5部のポリカプロラクトン(polycaprolactone)、及び10部のグリセリンにより配合された。受け入れ可能な紡糸挙動が観測された。

【0121】

(実施例24) ブレンドは実施例15のように、35部のスタードリ(StarDri)100、50部のイースター・バイオ(Eastar Bio)、8部のマンニトール、及び7部のソルビトール(sorbital)を用いて配合された。受け入れ可能な紡糸挙動が観測された。

【0122】

(実施例25) ブレンドは実施例15のように、35部のスタードリ(StarDri)100、50部のイースター・バイオ(Eastar Bio)、8部のマンニトール、7部のソルビトール(sorbital)、及び3部のグリセリンを用いて配合された。受け入れ可能な紡糸挙動が観測された。

【0123】

(実施例26) ブレンドは実施例15のように、50部のスターレー(Staley)スタデックス(StaDex)10、25部のイースター・バイオ(Eastar Bio)、及び50部のソルビトール(sorbital)を用いて配合された。受け入れ可能な紡糸挙動が観測された。

【0124】

(実施例27) ブレンドは実施例15のように、50部のスターレー(Staley)スタデックス(StaDex)10、25部のイースター・バイオ(Eastar Bio)、0.2部のステアリン酸マグネシウム、及び50部のソルビトール(sorbital)を用いて配合された。受け入れ可能な紡糸挙動が観測された。

【0125】

(実施例28) ブレンドは実施例15のように、50部のスターレー(Staley)スタデックス(StaDex)15、25部のイースター・バイオ(Eastar Bio)、0.2部のステアリン酸マグネシウム、及び50部のソルビトール(sorbital)を用いて配合された。受け入れ可能な紡糸挙動が観測された。

【0126】

(実施例29) ブレンドは実施例15のように、60部のスターレー(Staley)スタデックス(StaDex)15、25部のイースター・バイオ(Eastar Bio)、0.2部のステアリン酸マグネシウム、及び40部のソルビトール(sorbital)を用いて配合された。良

10

20

30

40

50

好な紡糸挙動が観測された。

【0127】

(実施例30) ブレンドは実施例15のように、30部のスターレー(Staley)スタデックス(StaDex)15、30部のスタデックス(StaDex)65、25部のイースター・バイオ(Eastar Bio)、0.2部のステアリン酸マグネシウム、及び40部のソルビトール(sorbital)を用いて配合された。良好な紡糸挙動が観測された。

【0128】

(実施例31) ブレンドは実施例15のように、35部のスターレー(Staley)スタデックス(StaDex)15、35部のスタデックス(StaDex)65、25部のイースター・バイオ(Eastar Bio)、0.2部のステアリン酸マグネシウム、及び30部のソルビトール(sorbital)を用いて配合された。良好な紡糸挙動が観測された。

10

【0129】

(実施例32) ブレンドは実施例15のように、5部のスタデックス(StaDex)10、20部のスターレー(Staley)スタデックス(StaDex)15、35部のスタデックス(StaDex)65、25部のイースター・バイオ(Eastar Bio)、0.2部のステアリン酸マグネシウム、及び40部のソルビトール(sorbital)を用いて配合された。受け入れ可能な紡糸挙動が観測された。

【0130】

(実施例33) ブレンドは実施例15のように、35部のスターレー(Staley)スタデックス(StaDex)15、35部のスタードリ(StarDri)100、25部のイースター・バイオ(Eastar Bio)、0.2部のステアリン酸マグネシウム、及び30部のソルビトール(sorbital)を用いて配合された。受け入れ可能な紡糸挙動が観測された。

20

【0131】

(実施例34) ブレンドは実施例15のように、40部のスタードリ(StarDri)100、60部のポリ(3-ヒドロキシブチレートコ-アルカノエート)、3部のポリヒドロキシブチレート、0.2部のステアリン酸マグネシウム、及び15部のソルビトール(sorbital)を用いて配合された。受け入れ可能な紡糸挙動が観測された。

【0132】

(実施例35) ブレンドは実施例15のように、40部のスタードリ(StarDri)100、30部のポリ(3-ヒドロキシブチレート)、30部の結晶性PLA、0.2部のステアリン酸マグネシウム、及び15部のソルビトール(sorbital)を用いて配合された。良好な紡糸挙動が観測された。

30

【0133】

(実施例36) ブレンドは実施例15のように、40部のスタードリ(StarDri)100、30部のポリ(3-ヒドロキシブチレート)、30部のビオノーレ(Bionolle)1020、0.2部のステアリン酸マグネシウム、及び15部のソルビトール(sorbital)を用いて配合された。受け入れ可能な紡糸挙動が観測された。

【0134】

(実施例37) ブレンドは実施例15のように、40部のスタードリ(StarDri)100、30部のポリ(3-ヒドロキシブチレート)、30部のイースター・バイオ(Eastar Bio)、0.2部のステアリン酸マグネシウム、及び15部のソルビトール(sorbital)を用いて配合された。受け入れ可能な紡糸挙動が観測された。

40

【0135】

(実施例37) ブレンドは実施例15のように、40部のスタードリ(StarDri)100、30部のダウ・プリマコア(Dow Primacore)5980I、30部のイースター・バイオ(Eastar Bio)、0.2部のステアリン酸マグネシウム、及び15部のソルビトール(sorbital)を用いて配合された。良好な紡糸挙動が観測された。

【0136】

(実施例38) ブレンドは実施例15のように、40部のスタードリ(StarDri)100、30部のダウ・プリマコア(Dow Primacore)5990I、30部のイースター・

50

バイオ (Eastar Bio)、0.2部のステアリン酸マグネシウム、及び15部のソルビトル (sorbital) を用いて配合された。良好な紡糸拳動が観測された。

【0137】

(実施例39) ブレンドは実施例15のように、50部のスターレー (Staley) スタデックス (StaDex) 10、25部のイースター・バイオ (Eastar Bio)、0.2部のステアリン酸マグネシウム、及び50部のソルビトル (sorbital) を用いて配合された。受け入れ可能な紡糸拳動が観測された。

【0138】

(実施例40) ブレンドは実施例15のように、50部のスターレー (Staley) スタデックス (StaDex) 15、25部のイースター・バイオ (Eastar Bio)、15部のポリカプロラクトン、10部のステアリン酸マグネシウム、及び50部のソルビトル (sorbital) を用いて配合された。受け入れ可能な紡糸拳動が観測された。

【0139】

(実施例41) ブレンドは実施例15のように、60部のスターレー (Staley) スタデックス (StaDex) 15、25部のイースター・バイオ (Eastar Bio)、10部のステアリン酸マグネシウム、及び40部のソルビトル (sorbital) を用いて配合された。受け入れ可能な紡糸拳動が観測された。

【0140】

(実施例42) ブレンドは実施例15のように、30部のスターレー (Staley) スタデックス (StaDex) 15、30部のスタデックス (StaDex) 65、25部のイースター・バイオ (Eastar Bio)、10部のステアリン酸マグネシウム、及び40部のソルビトル (sorbital) を用いて配合された。良好な紡糸拳動が観測された。

【0141】

(実施例42) ブレンドは実施例15のように、35部のスターレー (Staley) スタデックス (StaDex) 15、35部のスタデックス (StaDex) 65、25部のイースター・バイオ (Eastar Bio)、10部のステアリン酸マグネシウム、及び30部のソルビトル (sorbital) を用いて配合された。良好な紡糸拳動が観測された。

【0142】

(実施例43) ブレンドは実施例15のように、5部のスタデックス (StaDex) 10、20部のスターレー (Staley) スタデックス (StaDex) 15、35部のスタデックス (StaDex) 65、25部のイースター・バイオ (Eastar Bio)、10部のステアリン酸マグネシウム、及び40部のソルビトル (sorbital) を用いて配合された。受け入れ可能な紡糸拳動が観測された。

【0143】

(実施例44) ブレンドは実施例15のように、35部のスターレー (Staley) スタデックス (StaDex) 15、35部のスタードリ (StarDri) 100、25部のイースター・バイオ (Eastar Bio)、10部のステアリン酸マグネシウム、及び30部のソルビトル (sorbital) を用いて配合された。受け入れ可能な紡糸拳動が観測された。

【0144】

(実施例45) ブレンドは実施例15のように、40部のスタードリ (StarDri) 100、30部のポリビニルアルコール、30部のイースター・バイオ (Eastar Bio)、0.2部のステアリン酸マグネシウム、及び15部のソルビトル (sorbital) を用いて配合された。受け入れ可能な紡糸拳動が観測された。

【0145】

(実施例46) ブレンドは実施例15のように、40部のスタードリ (StarDri) 100、60部のポリビニルアルコール、0.2部のステアリン酸マグネシウム、及び15部のソルビトル (sorbital) を用いて配合された。受け入れ可能な紡糸拳動が観測された。

【0146】

(実施例47) ブレンドは実施例15のように、60部のスタードリ (StarDri) 100、60部のポリビニルアルコール、0.2部のステアリン酸マグネシウム、及び15部のソルビトル (sorbital) を用いて配合された。受け入れ可能な紡糸拳動が観測された。

10

20

30

40

50

0.0、3.0部のポリビニルアルコール、3.0部のイースター・バイオ(Eastar Bio)、0.2部のステアリン酸マグネシウム、及び2.0部のソルビトール(sorbital)を用いて配合された。受け入れ可能な紡糸挙動が観測された。

【0147】

(実施例48) ブレンドは実施例15のように、5.0部のスタードリ(StarDri)10.0、3.0部のポリビニルアルコール、3部の硫酸マグネシウム、0.2部のステアリン酸マグネシウム、及び1.8部のソルビトール(sorbital)を用いて配合された。

【0148】

(実施例49) ブレンドは実施例15のように、5.0部のスタードリ(StarDri)10.0、3.0部の結晶性PLA、1.0部の非晶性PLA、3部の硫酸マグネシウム、0.2部のステアリン酸マグネシウム、7部のガムロジン、及び1.8部のソルビトール(sorbital)を用いて配合された。 10

【0149】

(実施例50) ブレンドは実施例15のように、5.0部のスタードリ(StarDri)10.0、3.0部のポリ(3-ヒドロキシブチレート)、3部の硫酸マグネシウム、0.2部のステアリン酸マグネシウム、7部のガムロジン、及び1.8部のソルビトール(sorbital)を用いて配合された。

【0150】

特定の実施例が与えられているが、異なる組み合わせの物質、比率、及び通気孔を備える二重反転二軸又は高剪断力一軸のような装置も使用することができる。 20

【0151】

すべての特許、特許出願(及びそれに基づいて発行された任意の特許と同様に、関連して発行された任意の外国特許出願)、及び本説明に挙げた発行物の開示内容は、参考のために本明細書に示す。但し、本明細書に参考のために示された文献のいずれも、本発明を教示又は開示していることを認めるものではないことを明言する。

【0152】

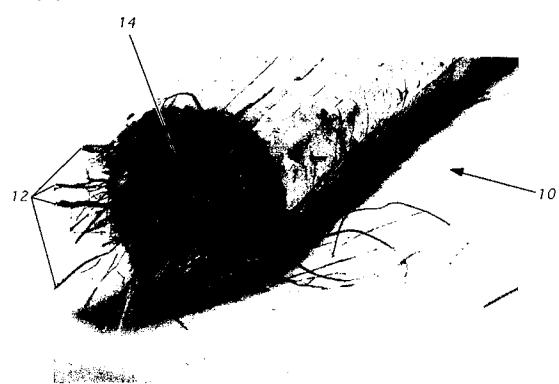
本発明の特定の実施形態を説明し記載したが、本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、様々な他の変更及び修正が可能であることは、当業者に明らかである。本発明の範囲内におけるこのような変形及び変更の全ては、添付の請求項に包含されることを意図するものである。 30

【図面の簡単な説明】

【0153】

【図1】微細纖維を含有する纖維を示す。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 ジャン フィリップ マリー オータン
アメリカ合衆国 45215 オハイオ州 シンシナティー ヒルクレスト ドライブ 217
(72)発明者 ラリー ネイル マッキー¹
アメリカ合衆国 45014 オハイオ州 フェアフィールド クレストビュー アベニュー 5
856
(72)発明者 野田 勇夫
アメリカ合衆国 45014 オハイオ州 フェアフィールド ハンター ロード 1568
(72)発明者 ヒュー ジョセフ オドネル
アメリカ合衆国 45215 オハイオ州 シンシナティー ヒルクレスト ドライブ 240

審査官 菊地 則義

(56)参考文献 特開平05-239719 (JP, A)
特表平10-511145 (JP, A)
国際公開第96/025538 (WO, A1)
特開平09-095847 (JP, A)
特開平10-128918 (JP, A)
特許第3792254 (JP, B2)
特開2000-303335 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01F 1/00- 9/04

D04H 1/00-18/00